

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2208767 C1

⑤1 Int. Cl. 3:
C04B 39/12
B 01 D 39/06

⑦1 Aktenzeichen: P 22 08 767.8-45
⑦2 Anmeldetag: 24. 2. 72
⑦3 Offenlegungstag: —
⑦5 Ausgabetag der Schrift: 24. 5. 84

DE 2208767 C1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
24.02.71 FR 7106246

⑦3 Patentinhaber:
Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, FR

⑦4 Vertreter:
Prinz, E., Dipl.-Ing.; Hauser, G., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Leiser, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦7 Erfinder:
Batigne, Jean, 95000 Enghien, FR; Charpin, Jean;
Davydoff, Rodolphe, 75000 Paris, FR; Erhart,
Francois, 94000 Cachan, FR; Plurien, Pierre, 91000
Palaiseau, FR

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS	9 57 048
DE-OS	14 21 572
US	33 44 586
US	22 67 918

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Trägers von porösen Barrieren für die Ultrafiltration

DE 2208767 C1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Trägers von porösen Barrieren für die Ultrafiltration aus gebranntem keramischem Material in Form zylindrischer, aus mehreren übereinander angeordneten Schichten bestehender Rohre, wobei die Abmessung der diese Schichten bildenden Körner in jeder Schicht homogen und konstant ist und von der äußeren nach der inneren Schicht zu abnimmt, dadurch gekennzeichnet, daß man verschiedene pastenförmige Massen, wovon jede einer späteren Schicht entspricht, je nach Anzahl der gewünschten zylindrischen Schichten übereinander anordnet und dann gleichzeitig strangpreßt oder ausspinnst und die erhaltenen Produkte in an sich bekannter Weise brennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pastenförmigen Massen aus pulverförmigen Massen aus pulverförmigen Metallen, Oxiden, Silikaten, Boriden, Nitriden, und Halogeniden unter Zusatz von Bindemitteln hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mineralisches Bindemittel der aus Ton, Kaolin und anorganischen Gelen bestehenden Gruppe verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß organische Bindemittel verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die pastenförmigen Massen vor dem Strangpressen oder dem gemeinsamen Ausspinnen gegebenenfalls wiederholt geknetet und entlüftet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die übereinander angeordneten Schichten vor dem Strangpressen oder dem gemeinsamen Ausspinnen grob miteinander verschweißt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entlüftungen durch mittels einer Schraube erzwungenen Durchgang durch ein Gitter, Aufnahme der feinverteilten Massen von einer anderen Schraube und erzwungenen Durchgang durch eine grobe Düse unter dauernder Aufrechterhaltung eines Vakuums bewirkt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Strangpressen oder gemeinsames Ausspinnen erhaltenen Produkte auf Gipsgestellen aufgenommen, getrocknet, zugeschnitten und dann auf eine Schicht aus elektrogeschmolzenem Aluminiumoxid werden, daß man zwischen die Produkte bis zur gleichen Höhe mit demselben elektrogeschmolzenen Aluminiumoxid schüttet, ohne die Produkte jedoch zu überdecken, worauf man das Ganze in einen Ofen zum Anwärmen bringt, und sie dann in üblicher Weise brennt und überprüft.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man noch statistisch durch Überwachung der Bläschenbildung eventuell auf der Außenseite befindliche Haarrisse feststellt.

von porösen keramischen Barrieren für die Ultrafiltration in Form zylindrischer, aus mehreren übereinander angeordneten Schichten bestehender Rohre, wobei die Abmessung der diese Schichten bildenden Körper in jeder Schicht homogen und konstant ist und von der äußeren nach der inneren Schicht zu abnimmt.

Solche porösen Barrieren werden insbesondere zur Anreicherung von Uranhexafluorid an Uran 235 verwendet. Diese Anreicherung erfolgt derzeit unter Ausnutzung der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit zwischen dem Hexafluorid von Uran 235 und dem Hexafluorid von Uran 238 durch Vorrichtungen mit porösen Wänden, die allgemein »poröse Barrieren« genannt werden. Solche porösen Barrieren bestehen in der Regel aus einem selbst porösen Träger und einer mikroporösen Diffusionsschicht, welche die Isotopentrennung durch Ultrafiltration besorgt; der Träger spielt genau genommen insbesondere eine mechanische Rolle als Stütze für die Barriere im Ganzen.

Die sehr große Schwierigkeit dieser Methode besteht jedoch in der Erzielung zufriedenstellender poröser Barrieren. Diese Barrieren müssen nämlich eine bestimmte Zahl von Eigenschaften mit genau festgelegten Werten erfüllen, die manchmal gerade gegensätzlich sind, so z. B. in bezug auf die Granulometrie, Permeabilität, mechanische Steifigkeit, den Oberflächenzustand, Widerstand gegen chemische Angriffe usw. Eine poröse Barriere soll insbesondere eine so ausreichende Permeabilität besitzen, daß man den größtmöglichen Durchsatz unter Gewährleistung einer guten Trennung erzielen kann. Zu diesem Zweck soll sie auch so dünn wie möglich sein, jedoch trotzdem eine mechanische Steifigkeit und eine ausreichende Festigkeit bewahren, um ihre Handhabung und ihren Transport unter annehmbaren Bedingungen zu gestatten.

Die Erfindung bezweckt insbesondere, solche porösen Barrieren so herzustellen, daß sie besser den verschiedenen Anforderungen der Praxis entsprechen; insbesondere ermöglicht die Erfindung den Erhalt eines die verschiedenen Anforderungen erfüllenden Trägers von porösen Barrieren, auf dem eine mikroporöse Schicht abgeschieden ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der eingangs definierten Barrierenträger aus gebranntem keramischem Material kennzeichnet sich dadurch, daß man verschiedene pastenförmige Massen, wovon jede einer späteren Schicht entspricht, je nach Anzahl der gewünschten zylindrischen Schichten übereinander anordnet und dann gleichzeitig strangpreßt und die erhaltenen Produkte in an sich bekannter Weise brennt.

Aus verschiedenen Schichten mit Körnern unterschiedlicher Abmessungen aufgebaute keramische Gegenstände sind an sich bekannt, jedoch wurden solche bis jetzt noch die durch einmaliges Auspressen, d. h. in überraschend einfacher Weise, wie dies bei der Erfindung geschieht, erhalten.

Zum Beispiel ist aus der DE-PS 9 57 048 bekannt, Drähte oder Kabel mit zwei konzentrisch aufgetragenen Isolierschichten aus einem thermoplastischen Stoff mit gleichmäßiger Dicke zu versehen. Diese Schichten werden jedoch nacheinander durch konzentrisch angeordnete Düsen während des Vorrückens des Drahts oder Kabels in einer Matrize aufgebracht und nicht gemeinsam durch gleichzeitiges Strangpressen eines Rohlings, der aus einem konzentrischen Stapel mehrerer Zylinder besteht, gebildet, wie dies bei der Erfindung der Fall ist. Dieses letztere Verfahren ist nicht nur wesentlich einfacher sondern läßt sich auch mit größerer

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Trägers

Genauigkeit durchführen, da die Abmessungen und die Eigenschaften der Schicht des Rohlings genau festgelegt werden können. Keramische Träger für dünne Metallfilme für die Gastrennung durch Diffusion sind auch aus der US-PS 33 44 586 bekannt. Diese scheibenförmigen Träger können zwar mehrfach in Form z. B. eines Stapels zur Anwendung kommen, werden jedoch nicht durch gemeinsames Auspressen erhalten, sondern müssen jeweils getrennt hergestellt werden, da jeder der einzelnen porösen Träger auf einer Seite einen Metallbelag aufweist.

Gemäß weiterer bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung werden

- die pastenartigen Massen geknetet und entlüftet, wobei diese Verfahrensschritte gegebenenfalls vor dem Strangpressen oder dem gemeinsamen Extrudieren wiederholt werden,
- die übereinander angeordneten Schichten vor dem Strangpressen oder dem gemeinsamen Extrudieren grob miteinander verbunden,
- erfolgt die Entlüftung durch einen mittels einer Schraube erzwungenen Durchgang der pastenförmigen Massen durch ein Gitter, wobei die stark unterteilten Pasten dann von einer anderen Schraube aufgenommen und durch eine große Düse getrieben werden; all diese Operationen werden im Vakuum durchgeführt.

Die durch Strangpressen oder gemeinsames Auspressen erhaltenen Produkte werden auf Gипsgestellen aufgenommen, getrocknet, zurechtgeschnitten und dann auf einer Schicht aus elektrogeschmolzenem Aluminiumoxid angeordnet, worauf man das elektrogeschmolzene Aluminiumoxid zwischen die stranggepreßten Produkte bis in gleicher Höhe mit diesen schüttet, ohne ihre Höhe jedoch zu übersteigen, worauf man das Ganze in einen Ofen zum Anwärmen bringt und dann die Produkte in üblicher Weise brennt und prüft.

Außer den üblichen Überprüfungen der erhaltenen Produkte ermöglicht eine statistische Bläschenkontrolle die Feststellung von etwa auf der Außenschicht anwesenden feinen Haarrissen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beschreibung und der Zeichnung besser verständlich.

In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine schematische perspektivische Darstellung eines erfindungsgemäßen erhaltenen rohrförmigen porösen Barriereträgers,

Fig. 2 eine Schnittansicht einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Strangpresse,

Fig. 3 eine Schnittansicht einer abgeänderten Form der Strangpresse von Fig. 2,

Fig. 4 und 5 Schnittansichten einer Vorrichtung zur Herstellung übereinander angeordneter Schichten in zwei aufeinanderfolgenden Stadien dieser Herstellung und

Fig. 6 eine Schnittansicht des unteren Teils von Fig. 4 und 5 während eines dritten Verfahrensstadiums nach den beiden vorhergehend dargestellten.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen porösen Barriereträger mit zwei konzentrischen Schichten 1 und 3, wovon die äußere Schicht 1 einen Porenradius von 15μ entsprechende Korngröße besitzt, während die innere Schicht 3 eine feinere Korngröße, entsprechend einem Porenradius von 4μ besitzt. Die dünne mikroporöse innere Diffusionsschicht 5 wird durch Gassuspension oder durch Filtration an dem durch die Schicht 1 und 2 gebildeten Träger erhalten; das Ganze stellt die poröse Barriere dar.

Eine solche Anordnung besitzt zahlreiche Vorteile. Zunächst den Vorteil, daß keine Körner mit zu unterschiedlichen Abmessungen vermischt werden: Wenn dies nämlich der Fall ist, fügen sich die feinen Körner zwischen die groben Körner ein, und bilden so eine Art Kitt, der die Zwischenräume verstopft und in unannehmbare Weise die Durchtrittsfläche für Gase verkleinert, während eine Wand mit gleichförmiger Granulometrie für den Durchtritt des Gases eine von der Kornabmessung der Körner unabhängig konstante Durchlässigkeit beläßt.

unter Durchlässigkeit versteht man das Verhältnis Durchtrittsfläche des Gases Gesamtfläche

Außerdem ermöglicht die immer kleiner werdende Größe der Körner der Schichten es, daß das von außen kommende Gas sich immer feiner verteilt.

Außerdem erlaubt die sehr geringe Abmessung der Körner der Innenschicht 3 die Erzielung eines ausgezeichneten Oberflächenzustandes auf der Innenwand, weshalb man dort durch Suspension oder Filtration die letzte, extrem dünne, mikroporöse Diffusionsschicht 5 abscheiden kann.

Schließlich kann man so ein Endprodukt mit völlig neuen Gesamteigenschaften erhalten, wobei sich diese Eigenschaften aus den einzelnen Eigenschaften jeder Schicht, die sich leicht beeinflussen lassen, zusammensetzen.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Strangpresse, die für das erfindungsgemäße Verfahren finden kann und die aus einem mit einem Gewinde 9 versehenen Zylinder 7 besteht; auf das Gewinde ist eine Ringmutter 11 aufgeschraubt, die zum Anziehen einer Düse 13 dient. Ein Gitter 15, das durchbrochen ist, um den Durchtritt des Materials zu ermöglichen, trägt einen Dorn 17, welcher mit der Düse 13 die ringförmige Austrittsöffnung 19 der Strangpresse bestimmt. Eine Leitung 21 verbindet das Innere des Zylinders 7 mit einer Vakuumpumpe und ein Kolben 23 ermöglicht die Komprimierung des in dem Zylinder 7 befindlichen Materials.

Wenn man beispielsweise einen aus drei Schichten bestehenden Träger herstellen will, geht man wie folgt vor: Während einer vorhergehenden Stufe hat man bereits konzentrisch ineinander angeordnete Rohlinge hergestellt, die nachstehend der Einfachheit halber A, B, C genannt werden und die Eigenschaften A' bzw. B' bzw. C' besitzen. Die drei Rohlinge A, B, C werden ineinander eingesetzt und das Ganze wird in den Zylinder 7 gebracht, dessen Kolben 23 leicht angezogen wird. Man erzeugt durch die Leitung 21 ein Vakuum und belastet dann den Kolben 23 so, daß die koaxialen Rohlinge A, B und C durch das ringförmige Mundstück 19 ausgepreßt werden.

Erstlich ist das erfindungsgemäße Verfahren unabhängig von:

- dem Bau der Presse und der Befestigung beispielsweise des Dorns,
- der Anzahl konzentrischer Schichten aus verschiedenen Materialien.

Tatsächlich genügt es, vor dem endgültigen Auspressen des Gegenstands soviel Rohlinge mit geeignetem

Außen- und Innendurchmesser vorzusehen, als man Schichten aus unterschiedlichen Materialien wünscht.

Natürlich ist die Art der Erzielung der konzentrischen Anordnung der Rohlinge für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Herstellung von porösen Barrierenträgern mit den gesuchten Eigenschaften wichtig, weshalb die nachfolgende Beschreibung sich darauf bezieht. Nachstehend werden die gesamten zur Erzielung eines porösen Trägers aus zwei konzentrischen Schichten erforderlichen Verfahrensstufen erläutert. Praktisch erreicht man das gewünschte Ergebnis gemäß der Erfindung so, daß man den Körper von Strangpressen mit konzentrisch angeordneten Zylindern aus pastenförmiger Masse füllt. Zum Erhalt von aus zwei Schichten bestehenden Trägern geht man so vor:

An dem Kreisumfangsteil der Presse bringt man die Masse mit der groben Textur an, in den Achsenteil der Presse gibt man den Zylinder aus feinkörniger Masse.

Die Herstellung der pastenförmigen Masse ist schwierig und die Herstellung von Trägern mit zwei Schichten erfolgt wie nachstehend beschrieben.

Die durch Kneten erhaltenen pastenförmigen Massen werden ein erstes Mal in Vorrichtungen folgender Bauart entlüftet: Eine Schraube drückt die Masse quer durch ein Gitter. Die dadurch stark unterteilte Masse wird von einer anderen Förderschraube aufgenommen, welche sie durch eine grobe Düse drückt. All diese Vorgänge erfolgen im Vakuum, was einen sehr kompakten und stark entlüfteten Strang ergibt.

Die Stränge aus entlüfteter pastenförmiger Masse werden dann in andere Entlüftungsvorrichtungen eingeführt, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten. Eine dieser Vorrichtungen wird mit der zur Füllung des Außenteils des Körpers der Schneckenstrangpresse mit Kolben bestimmten pastenförmigen Masse beschickt. Die andere Vorrichtung arbeitet mit der zur Füllung des Innenteils bestimmten pastenförmigen Masse und ergibt dann den Mittelstrang.

Schematisch dargestellt geht die Endstufe des Auspressens gemäß der Erfindung aus dem mit einem Kolben 23 versehenen Zylinder 7 bestehenden Körper der Strangpresse so vor sich, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist. Man muß daher diesen Pressenkörper mit einem Hohlzylinder 25 aus der äußeren pastenförmigen Masse und im Innern mit einem Vollzylinder 27 aus der den Innenteil bildenden Paste füllen; ebenso muß man zwischen den beiden pastenförmigen Massen ein Vakuum erzeugen, um eine einwandfreie Haftung zu erzielen und Luftblasen an ihrer Kontaktfläche zu vermeiden.

Praktisch erzielt man dieses Ergebnis auf folgende Weise. Zur Füllung des äußeren Teils gibt man in den Körper 7 (Fig. 4) einen Stift 29, welcher mittels eines mit Verbindungen 33 versehenen hohlen Kolbens 31 zentriert wird. Das andere Ende des Stifts 29 wird durch eine nicht dargestellte außen befindliche Vorrichtung zentriert und gehalten. Dann bringt man an dem Ende 35 der Strangpreßdüse der zweiten, nicht dargestellten vorstehend besprochenen Entlüftungsvorrichtung dicht abschließend den Preßkörper 7 an. Man setzt die mit der Entlüftungsvorrichtung verbundene Strangpresse in Gang und die pastenförmige Masse 25 füllt beim Austritt den Körper 7, wobei sie den Kolben 31 nach unten drückt. Dann nimmt man den Stift 29 heraus und läßt den Kolben 31 in seiner Stellung (Fig. 5). In einer anderen Presse hat man den Innenstrang 27 ausgepreßt und setzt ihn in das von dem herausgezogenen Stift 29 freigelassene Loch 37 ein. In diesem Stadium trennt man

den Pressenkörper 7 von dem Ende 35, indem man die pastenförmige Masse 25 abschneidet und man verschweißt die beiden Stränge 25 und 27 an ihren freien Enden grob miteinander. Dann bringt man den zentralen Kolben 39 (Fig. 6) in Stellung, der sich in den hohlen Kolben 31 einpaßt. Durch die Öffnung 41 dieses Kolbens 39 erzeugt man das Vakuum zwischen den beiden pastenförmigen Massen, worauf der Pressenkörper 7 für das endgültige Auspressen bereit ist. Der Körper 7 wird dann umgekehrt auf die Strangpresse aufgesetzt (Fig. 3). Man bringt die Düse 13 an und preßt durch Druckausübung auf die beiden Kolben 31 und 39 mittels des Kolbens 23 einen zusammengesetzten Strang aus. Wenn der Pressenkörper 7 leer ist, nimmt man den zentralen Kolben 39 heraus und setzt den Stift 29 wieder ein, worauf man den Vorgang erneut beginnen kann.

Die erhaltenen Rohre werden auf Gipsstellen aufgenommen, getrocknet, zugeschnitten und in einen Ofen zum Anwärmen gebracht. Dieser letztere Vorgang unterscheidet sich von dem für die homogenen Rohre angewendeten, welcher eine Rißbildung ergeben würde. Die gemeinsam ausgepreßten Rohre werden auf einer Schicht aus sehr grobem elektrogeschmolzenem Aluminiumoxid angeordnet (Körnerdurchmesser von einigen 1/10 mm). Man schüttet das körnige Aluminiumoxid zwischen die Rohre bis auf gleiche Höhe mit denselben ohne sie jedoch zu überdecken. Nach dem Anwärmen werden die Rohre in üblicher Weise gebrannt und geprüft. Den üblichen Kontrollen kann man noch eine statistische Kontrolle durch Beobachtung einer Blasenbildung anfügen, so daß etwa auf der Innenschicht gebildete feine Haarrisse festgestellt werden.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

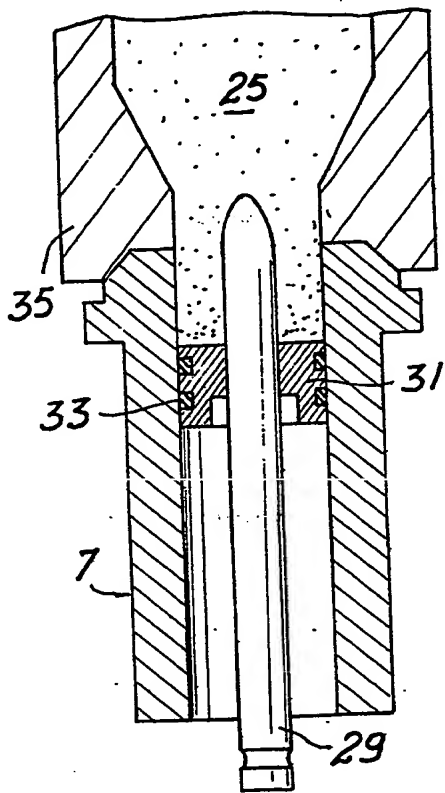


FIG. 4

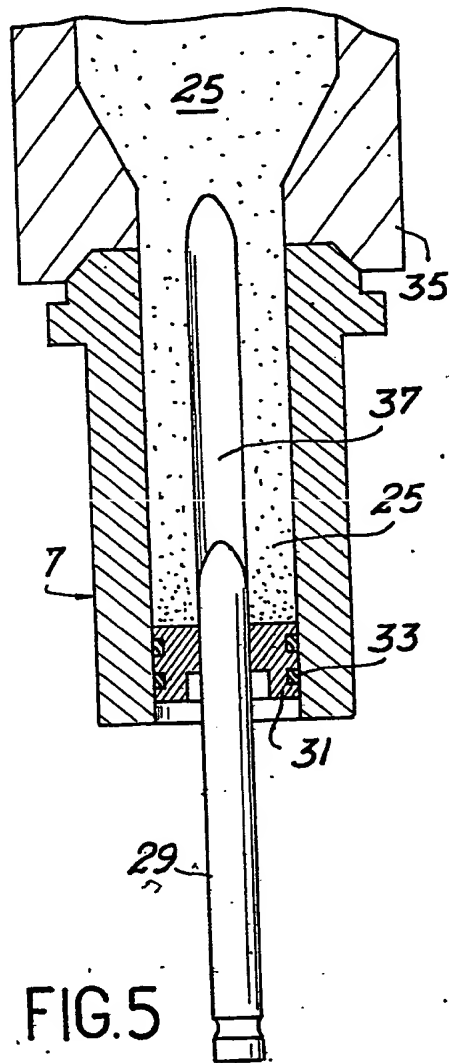


FIG. 5

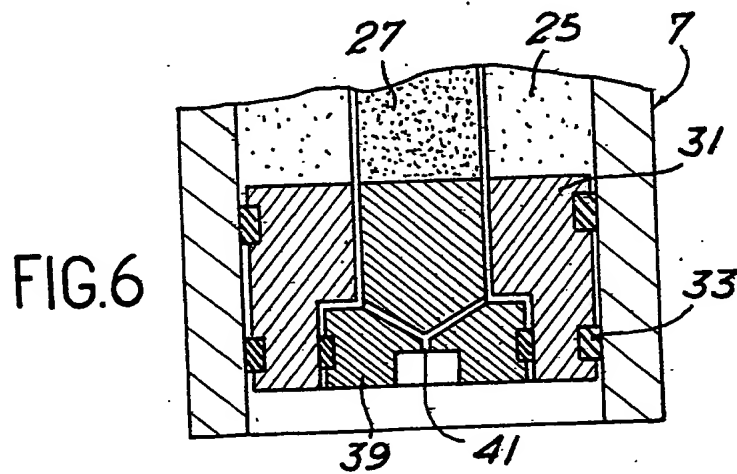


FIG. 6

FIG. 1

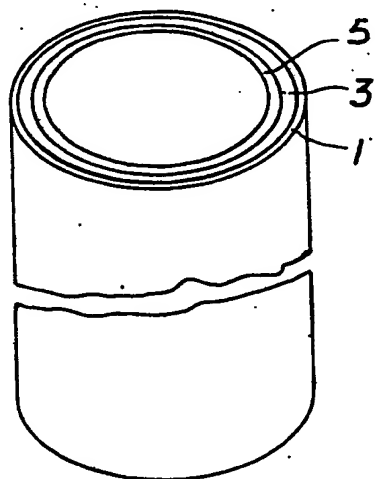


FIG. 2

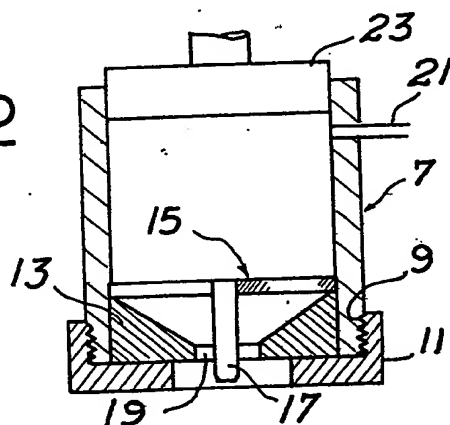


FIG. 3

